

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255768

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 09-055801

(71)Applicant : WAKIHARA MASATAKA

(22)Date of filing : 11.03.1997

(72)Inventor : WAKIHARA MASATAKA

NAGAYAMA SHIN

MORITA TOMOKAZU

UCHIDA TAKASHI

IKUTA HIROMASA

## (54) ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having a great charge/discharge capacity and being resistant against a high current density by including an active substance containing Li and Si in an electrode in a specific ratio.

SOLUTION: An electrode, particularly, a negative electrode includes a compound expressed by a general formula  $\text{Li}_x\text{Si}$  [wherein (x) is 0 to 4] at a ratio of 15-100% per volume of the electrode. A positive electrode is made of substance containing lithium, particularly, lithium containing transition metal oxide. An electrolytic substance is a nonaqueous electrolyte where lithium salt is dissolved in an organic solvent, e.g. propylene carbonate. The negative electrode includes a conducting agent, a binder or a filler, as necessary, in addition of the above-described active substance. An electron conductive material, which is free from decomposition or denaturalization, is suitable for the conducting agent, and preferable, graphite is used. Starch or the like is used as the binder. The filler may be of a fiber type which is free from a chemical change, and preferably, polypropylene is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3008269

[Date of registration] 03.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255768

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02  
4/58  
10/40

H 0 1 M 4/02  
4/58  
10/40

D  
  
Z  
A

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-55801

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月11日

(71) 出願人 592194978

脇原 将孝

神奈川県横浜市青葉区桜台17-6

(72) 発明者 脇原 将孝

神奈川県横浜市青葉区桜台17-6

(72) 発明者 長山 森

東京都青梅市日向和田2-362-8

(72) 発明者 森田 朋和

千葉県船橋市飯山満3-1547-32

(72) 発明者 内田 隆

東京都品川区大井4-8-1

(72) 発明者 生田 博将

東京都大田区南千束3-26-8

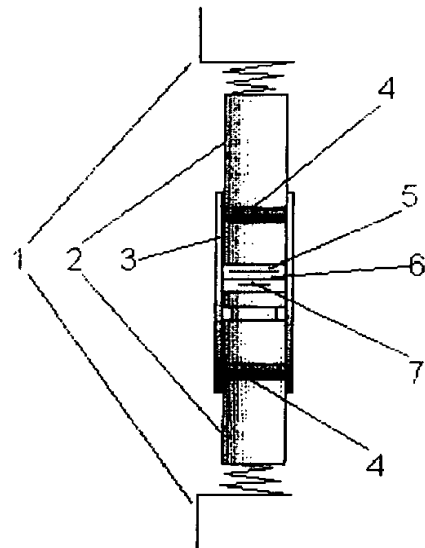
(74) 代理人 芥理上 宇高 克己

(54) 【発明の名称】 電極、及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充・放電容量が大きく、かつ、大電流密度にも耐え得るリチウム二次電池を提供することである。

【解決手段】  $Li_xSi$  (但し、 $x$ は0~4の値) が体積当たり15~100%の割合で用いられて構成されてなる電極。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】  $Li_xSi$  (但し、 $x$ は0~4の値) が体積当たり15~100%の割合で用いられて構成されてなることを特徴とする電極。

【請求項2】  $Li_xSi$  (但し、 $x$ は0~4の値) が体積当たり15~100%の割合で用いられて構成されてなる負極と、正極と、電解質物質とからなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 正極がリチウムを含む物質を用いて構成されてなることを特徴とする請求項2のリチウム二次電池。

【請求項4】 電解質物質がリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水系電解液であることを特徴とする請求項2のリチウム二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池に関する。

**【0002】**

【発明が解決しようとする課題】 現在、リチウム二次電池用負極活物質として、主に、炭素質材料が用いられている。しかし、炭素質材料は、充・放電容量が理論的な容量372mAh/g前後に過ぎない。又、高速な充・放電が出来ない。更には、炭素質材料は密度が小さいので、体積当たりの容量が劣る。

【0003】 又、プロシーディング オブ ザ シンポジウム オン リチャージアブルリチウム アンド リチウムイオン バッテリーズ (p158, 1995年) やソリッド ステート イオニクス (Vol. 74, p249, 1994年) では、炭素材料の改良として、炭素材料に珪素を少量だけ添加することが提案されている。すなわち、珪素を含有させたポリマーを焼成してなる電極が提案されている。

【0004】 しかし、これでも、充・放電容量が500mAh/g前後に過ぎない。従って、本発明が解決しようとする課題は、充・放電容量が大きく、かつ、大電流密度にも耐え得るリチウム二次電池を提供することである。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】 前記本発明の課題は、 $Li_xSi$  (但し、 $x$ は0~4の値) が体積当たり15~100%の割合で用いられて構成されてなることを特徴とする電極によって解決される。尚、 $Li_xSi$  における $x$ は0~2の値のものが一層好ましく、特に0~1の値のものが好ましい。又、このような $Li_xSi$ は、電極体積当たり、上限値が90%、更には80%、特に70%であるのが好ましく、又、下限値が20%、特に30%であるのが好ましい。すなわち、上記 $Li_xSi$ で表される上記割合の負極活物質と、所定割合の導電剤と、所定割合の結着剤とを用いて構成された電極が好ま

しい。

【0006】 又、上記 $Li_xSi$ を用いて構成された電極(負極)と、正極と、電解質物質とからなることを特徴とするリチウム二次電池によって解決される。尚、上記リチウム二次電池において、正極はリチウムを含む物質を用いて構成されたものが好ましい。又、電解質物質はリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水系電解液であるものが好ましい。

【0007】 そして、上記 $Li_xSi$ を用いて構成された電極を具備させたリチウム二次電池は、充・放電容量が大きく、かつ、大電流密度にも耐え得る。

**【0008】**

【発明の実施の形態】 本発明の電極、特にリチウム二次電池の負極は、 $Li_xSi$  ( $x$ は0~4、特に0~2、更には0~1) が電極体積当たり15~100% (好ましくは、上限値が90%、更には80%、特に70%であり、下限値が20%、特に30%である。) の割合で用いられて構成されてなる。特に、前記 $Li_xSi$ で表される上記割合の負極活物質と、所定割合の導電剤と、所定割合の結着剤とを用いて構成されてなる。

【0009】 本発明のリチウム二次電池は、上記 $Li_xSi$ を用いて構成された電極(負極)と、正極と、電解質物質とからなる。このリチウム二次電池において、正極はリチウムを含む物質を用いて構成されたものである。又、電解質物質はリチウム塩を有機溶媒に溶解した非水系電解液である。以下、更に、詳しく説明する。

【0010】 〔負極活物質( $Li_xSi$ )〕 一般式 $Li_xSi$ で表される負極活物質において、 $x$ は0~4、特に0~2、更には0~1、例えば0, 1である。上記 $Si$ あるいは $LiSi$ 等で表される物質は、結晶構造のものであるが、非晶質構造のものであるが、又、それらの混合物であっても良い。

【0011】 本発明においては、負極活物質として、上記 $Li_xSi$  (例えば、 $Si$ あるいは $LiSi$ 等) で表される物質が電極体積当たり15~100%の割合で用いられて構成される。好ましい割合は、電極体積当たり、上限値が90%、更には80%、特に70%である。一番好ましい上限値は50%である。又、下限値が20%、特に30%である。

【0012】 上記 $Li_xSi$ で表される物質と併用して用いることが出来る負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物などが挙げられる。尚、リチウム金属やリチウム合金の使用目的は、上記 $Li_xSi$ で表される物質にリチウムを電池内で挿入させる為のものである。そして、電池反応としてリチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0013】 〔負極〕 上記 $Li_xSi$ で表される負極活物質を用いて電極(負極)が構成される。特に、上記負極活物質の他にも、導電剤や結着剤が用いられる。更に

は、フィラーも必要に応じて用いられる。これらは、 $\text{Li}$ 、 $\text{Si}$  で表される物質が上記条件を満たす範囲内で使用される。

【0014】導電剤は、構成された電池において、分解や変質を起こさない電子伝導性の材料であれば良い。具体的には、天然黒鉛や合成黒鉛などの黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、金属粉末、金属繊維、あるいは特開昭59-20971号公報に記載のようなポリフェニレン誘導体の中から選ばれる一種又は二種以上の混合物、その他導電性ポリマーが用いられる。中でもアセチレンブラックを用いるのが好ましい。

【0015】結着剤としては、澱粉などの多糖類、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド等の熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等の中から選ばれる一種又は二種以上の混合物が用いられる。尚、多糖類の如く、リチウムと反応する官能基があるものを用いる場合には、例えばイソシアネート基を持つ化合物を添加しておき、その官能基を失活させておくのが好ましい。

【0016】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状の材料であれば良い。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、あるいはガラス繊維が用いられる。そして、電極（負極）は、上記構成材料を混練し、所定の形状に成形することによって得られる。

【0017】〔電解質物質〕電解質物質としては電解液が用いられる。電解液を構成する溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリル等の有機溶媒、特に非プロトン性の溶媒が用いられる。溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 等の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものが用いられる。

【0018】上記電解液の他にも固体電解質を用いることが出来る。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質とがある。無機固体電解質と有機固体電解質とを併用しても良い。無機固体電解質としては、リチウムの酸化物、硫化物、窒化物やハロゲン化物が挙げられる。有機固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド誘導体、又はポリエチレンオキサイド誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体、又はポリプロピレンオキサイド誘導体を含むポリマー等が挙げられる。

【0019】その他にも、ポリアクリロニトリルを電解

液に添加したものであっても良い。

〔正極〕正極は、リチウムを含む物質で構成される。或いは、正極活物質を用いて負極と同様にして構成される。特に、リチウム含有遷移金属酸化物を用いて負極と同様にして構成される。リチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウムを含有した遷移金属（ $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 等）の酸化物が挙げられる。又、リチウム以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、半金属の $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{B}$ 等が混合されても良い。これらの物質の混合割合は0～40モル%が好ましい。

【0020】以下、具体的な実施例を挙げて説明する。

【0021】

〔実施例1〕

〔負極〕55重量部の $\text{Si}$ 粉末（負極活物質、直径0.04mm）と、40重量部のアセチレンブラック（導電剤）と、5重量部のテトラフルオロエチレン（結着剤）との混合物を混練した後、フィルム状に圧延し、円形に打ち抜いて電極ペレットとした。この電極ペレットを110℃で12時間かけて真空乾燥した。

【0022】尚、本実施例の負極における $\text{Si}$ の割合は、45%（電極体積当たり）であった。

〔正極〕75重量部の $\text{LiMn}_{11/6}\text{Cr}_{1/12}\text{B}_{1/12}\text{O}_4$ （正極活物質）と、20重量部のアセチレンブラック（導電剤）と、5重量部のテトラフルオロエチレン（結着剤）との混合物を混練した後、フィルム状に圧延し、円形に打ち抜いて電極ペレットとした。この電極ペレットを110℃で12時間かけて真空乾燥した。

【0023】〔電解液〕溶媒としてエチレンカーボネートとジエチレンカーボネートとの等量混合溶液を用い、 $\text{LiClO}_4$ を1mol/リットルの割合で溶解した。

〔リチウム二次電池〕図1に示す構造のリチウム二次電池を作製した。尚、図1中、1は導線、2は直径8mmのステンレス棒、3は外径10mm、内径8mmの石英ガラス管、4はoリング、5は上記構成の正極、6はセパレータ、7は上記構成の負極であり、セパレータ6の両側における石英ガラス管3内には上記電解液が充填されている。本実施例において、正極は負極に対して過剰量用いた。

【0024】

〔実施例2〕実施例1において、負極に用いた $\text{Si}$ 粉末の代わりに、 $\text{Li}_x\text{Si}$ （ $0 < x \leq 4$ ）の一例である $\text{LiSi}$ の粉末を用いた以外は同様に行い、リチウム二次電池を作製した。尚、本実施例の負極における $\text{LiSi}$ の割合は、45%（電極体積当たり）であった。

【0025】

〔比較例1〕実施例1において、 $\text{Si}$ 製負極の代わりに高結晶性の天然黒鉛製の負極を用いた以外は同様に行い、リチウム二次電池を作製した。

【0026】

【比較例2】実施例1において、Si製負極の代わりに低結晶性の低温焼成炭素製の負極を用いた以外は同様に行い、リチウム二次電池を作製した。

【0027】

【特性】上記各例のリチウム二次電池について、充・放電試験を行った。尚、試験はリチウムを負極側に挿入する電流方向（充電）から始めた。この充・放電試験の結果を表-1及び図2、3に示す。

表-1

|      | 負極活物質  | 電流密度               | 重量当たり容量密度 | 容積当たり容量密度 |
|------|--------|--------------------|-----------|-----------|
|      |        | mA/cm <sup>2</sup> | Ah/kg     | Ah/L      |
| 実施例1 | Si     | 0.1                | 3415      | 7957      |
|      |        | 0.5                | 2740      | 6384      |
|      |        | 1.0                | 2133      | 4970      |
| 実施例2 | LiSi   | 0.1                | 3241      | 7549      |
| 比較例1 | 天然黒鉛   | 0.1                | 305       | 687       |
|      |        | 0.2                | 245       | 552       |
|      |        | 0.4                | 177       | 397       |
|      |        | 0.6                | 115       | 259       |
|      |        | 1.0                | 38        | 85        |
| 比較例2 | 低温焼成炭素 | 0.1                | 232       | 417       |
|      |        | 0.2                | 213       | 384       |
|      |        | 0.4                | 196       | 354       |
|      |        | 0.6                | 175       | 316       |
|      |        | 1.0                | 152       | 273       |

これから判る通り、本発明になるものは、大容量を持ち、かつ、高電流密度での充・放電を行える。

【0028】

【発明の効果】大容量を持ち、かつ、高電流密度での充・放電を行えるリチウム二次電池が得られる。

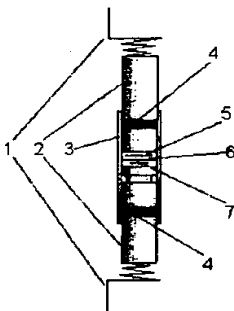
【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム二次電池の概略図

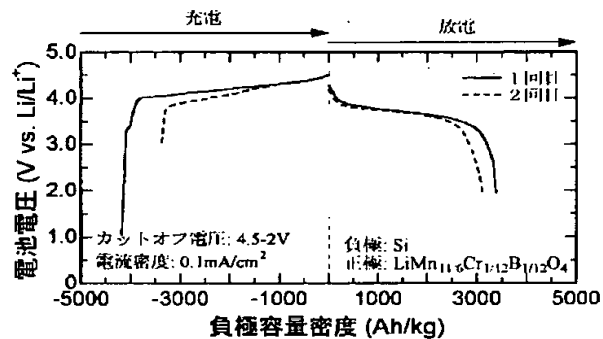
【図2】実施例1のリチウム二次電池の充・放電特性を示すグラフ

【図3】充・放電時の電流密度-容量変化の関係を示すグラフ

【図1】



【図2】



【図3】

